

537,070

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/053007 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 175/04**,
C08G 18/66, 18/67, 18/79, C08F 290/14, C08G 18/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012310

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. November 2003 (05.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10257377.8 9. Dezember 2002 (09.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAPPER, Götz-Ekke-
hard [DE/GB]; Christmas Cottage, High Street, Godshill
I.O.W. PO383HH (GB). HUMMERT, Tobias [DE/DE];
Altenbergstr. 13, 97261 Güntersleben (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratin-
gen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS CHROMOPHORE AND/OR EFFECT-PRODUCING COATING MATERIAL, AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGER FARB- UND/ODER EFFEKTGEBENDER BESCHICHTUNGSSSTOFF UND SEINE
VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a chromophore and/or effect-producing coating material which is free of rheology auxil-
iary agents based on phyllosilicates and contains (A) a water-soluble, water-dilutable, and/or water-dispersible polyurethane; (B)
a chromophore and/or effect-producing pigment; (C) a dispersing auxiliary agent selected from the group consisting of the reac-
tion products of (c1) a functionalised copolymer containing (c11) a monopolymerised, olefinically unsaturated monomer containing
isocyanate groups, anhydride groups or epoxy groups, and (c12) a monopolymerised, olefinically unsaturated monomer free of iso-
cyanate-reactive, anhydride-reactive, and epoxy-reactive functional groups, (c 2) at least one homopolymer polyalkylene glycol, and
(c 3) at least one compound of general formula I: NR₂-C(O)-NR₂ (I), wherein the variables R are selected from the group consisting
of hydrogen atoms or organic radicals, at least one of the radicals R containing at least one reactive functional group selected from the
group consisting of isocyanate-reactive, anhydride-reactive and epoxy-reactive groups; and (D) a rheology auxiliary agent based on
(meth)acrylate copolymers. The invention also relates to the use of said coating material for producing single-layer and multi-layer
chromophore and/or effect-producing lacquers.

(57) Zusammenfassung: Farb- und/oder effektgebender, von Rheologiehilfsmitteln auf der Basis von Schichtsilikaten freier Be-
schichtungsstoff, enthaltend (A) ein wasserlösliches, wasserverdünnbares und/oder wasserdisper- gierbares Polyurethan; (B) ein farb-
und/oder effektgebendes Pigment; (C) ein Dispergierhilfsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Reaktionsprodukten
von (c1) einem funktionalisierten Copolymerisat, enthaltend (c11) ein einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes Monomer mit Iso-
cyanatgruppen, Anhydridgruppen oder Epoxygruppen; und (c12) ein einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes Monomer, das frei
von isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven funktionellen Gruppen ist; (c 2) mindestens einem homopolymeren Polyalkylenglykol
und (c 3) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I: NR₂-C(O)-NR₂ (I), worin die Variablen R aus der Gruppe, be-
stehend aus Wasserstoffatomen oder organischen Resten, wobei mindestens einer der Reste R mindestens eine reaktive funktionelle
Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven Gruppen, enthält; ausgewählt werden;
und (D) ein Rheologiehilfsmittel auf der Basis von (Meth)Acrylatcopolymerisaten; sowie seine Verwendung zur Herstellung von ein-
und mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/053007 A1

Wässriger farb- und/oder effektgebender Beschichtungsstoff und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen wässrigen farb- und/oder
5 effektgebenden Beschichtungsstoff auf Polyurethanbasis und seine
Verwendung zur Herstellung von ein- und mehrschichtigen farb- und/oder
effektgebenden Lackierungen in der Automobillackierung, der industrielle
Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, der
Kunststofflackierung, der Lackierung von Bauwerken im Innen- und
10 Außenbereich, der Möbellackierung und der Lackierung von
Glashohlkörpern.

Wässrige farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe,
insbesondere Wasserbasislacke, welche ein wasserdispergierbares,
15 ionisch oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan oder ein
wasserdispergierbares (Meth)Acrylatcopolymerisat als Bindemittel,
mindestens ein Dispergierhilfsmittel für die farb- und/oder effektgebenden
Pigmente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den
Reaktionsprodukten von

20

(c1) mindestens einem funktionalisierten Copolymerisat, enthaltend

25

(c11) mindestens ein einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes
Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
olefinisch ungesättigten Monomeren, enthaltend mindestens
eine reaktive funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der
Gruppe, bestehend aus Isocyanatgruppen, Anhydridgruppen
und Epoxygruppen; und

(c12) mindestens ein einpolymerisiertes ölefinisch ungesättigtes Monomer, das frei von isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven funktionellen Gruppen ist;

5 (c 2) mindestens einem homopolymeren Polyalkylenglykol und

(c 3) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I:



10

worin die Variablen R aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen und gesättigten und ungesättigten, substituierten und unsubstituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und cycloaliphatisch-aromatischen, Resten, die mindestens eine Aminogruppe -NH-,
15 mindestens ein Sauerstoffatom -O- und/oder mindestens ein Schwefelatom -S- enthalten und/oder zyklisch miteinander verknüpft sein können, wobei mindestens einer der Reste R mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
20 isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven Gruppen, enthält; ausgewählt werden; und Schichtsilikate, insbesondere Montmorillonite, als rheologiesteuernde Additive enthalten, sowie die hieraus hergestellten farb- und/oder effektgebenden Lackierungen sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1 bekannt.

25

Wässrige farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke, welche ein wasserdispärgierbares (Meth)Acrylatcopolymerisat als Bindemittel und ein nicht assoziativ wirkendes Rheologiehilfsmittel auf der Basis von
30 (Meth)Acrylatcopolymerisaten auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)Acrylsäure enthalten, sowie die hieraus hergestellten farb-

und/oder effektgebenden Lackierungen sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 197 41 554 A 1 oder DE 196 52 842 A 1 bekannt.

5 Diese bekannten wässrigen, farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffe und die hiermit hergestellten ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen weisen an und für sich sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

10 Die bekannten Beschichtungsstoffe müssen aber hinsichtlich ihrer Scherstabilität beim Rühren und in ihrem Absetzverhalten bei der Lagerung bei Raumtemperatur und bei der Ofenlagerung bei 40 °C weiter verbessert werden, damit beim Anwender, insbesondere beim Automobilhersteller, keine Probleme, wie Verlust der Strukturviskosität oder Phasentrennung, in der Linie mehr auftreten.

15 Außerdem müssen die Haftungseigenschaften der bekannten Beschichtungen, insbesondere der Lackierungen, weiter verbessert werden, damit es insbesondere nach der Belastung mit Schwitzwasser nicht zur Delamination und/oder zum Weißanlaufen kommt. Diese
20 Probleme können sowohl bei den bekannten Originallackierungen als auch bei den bekannten Reparaturlackierungen auftreten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, wässrige, farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe bereitzustellen, die sehr gut als
25 Wasserbasislack oder als Unidecklack zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen geeignet sind. Dabei sollen die neuen wässrigen, farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffe die bekannten Beschichtungsstoffe in ihrer Lagerstabilität, insbesondere ihrer Scherstabilität und in ihrem
30 Absetzverhalten, übertreffen. Die neuen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen sollen die bekannten

Lackierungen in ihren Haftungseigenschaften, insbesondere nach der Belastung mit Schwitzwasser, übertreffen, wobei dies sowohl bei den Originallackierungen als auch bei den Reparaturlackierungen der Fall sein soll.

5

Demgemäß wurde der neue, wässrige, farb- und/oder effektgebende, von Rheologiehilfsmitteln auf der Basis von Schichtsilikaten freie Beschichtungsstoff gefunden, enthaltend

- 10 (A) mindestens ein wasserlösliches, wasserverdünnbares und/oder wasserdispergierbares Polyurethan, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch oder ionisch und nichtionisch stabilisierten Polyurethanen auf Basis von Polyisocyanaten, ausgewählt aus der
- 15 Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanaten;

20

- (B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment;

25

- (C) mindestens ein Dispergierhilfsmittel für die farb- und/oder effektgebenden Pigmente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Reaktionsprodukten von

- (c1) mindestens einem funktionalisierten Copolymerisat, enthaltend

30

- (c11) mindestens ein einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus olefinisch ungesättigten Monomeren, enthaltend mindestens eine reaktive funktionelle

Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Isocyanatgruppen, Anhydridgruppen und Epoxygruppen; und

5 (c12) mindestens ein einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes Monomer, das frei von isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven funktionellen Gruppen ist;

10 (c 2) mindestens einem homopolymeren Polyalkylenglykol und

(c 3) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I:



15

20

25

30

worin die Variablen R aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen und gesättigten und ungesättigten, substituierten und unsubstituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und cycloaliphatisch-aromatischen Resten, die mindestens eine Aminogruppe -NH-, mindestens ein Sauerstoffatom -O- und/oder mindestens ein Schwefelatom -S- enthalten und/oder zyklisch miteinander verknüpft sein können, wobei mindestens ein organischer Rest R vorhanden ist und der Rest R oder mindestens einer der Reste R mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven Gruppen, enthält; ausgewählt werden; und

(D) mindestens ein Rheologiehilfsmittel auf der Basis von (Meth)Acrylatcopolymerisaten.

Im folgenden wird der neue, wässrige, farb- und/oder effektgebende, von
5 Rheologiehilfsmitteln auf der Basis von Schichtsilikaten freie Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der nachfolgenden
10 Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des erfindungsgemäßen
15 Beschichtungsstoffs gelöst werden konnte.

Außerdem überraschte, dass man auf die Schichtsilikate als Rheologiehilfsmittel verzichten und nur organische Rheologiehilfsmittel verwenden konnte. Hierdurch resultierte überraschenderweise bereits
20 nach kurzer Zeit der Scherung in einem vergleichsweise schwachen Scherfeld ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff, der die notwendige Strukturviskosität aufwies.

Des weiteren überraschte, dass der erfindungsgemäße
25 Beschichtungsstoff eine bessere Lagerstabilität sowohl bei der Raumtemperaturlagerung als auch bei der 40 °C-Ofenlagerung aufwies als die bekannten Beschichtungsstoffe. Nicht zuletzt war auch die Scherstabilität verbessert. Eine Phasentrennung wurde bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff nicht mehr beobachtet.

Vor allem aber überraschte, dass die aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die Basislackierungen und Unidecklackierungen, frei von Benetzungsstörungen, Läuferten, Kochern, Nadelstichen, Wolken, Effektstörungen, Wasserflecken und Farbtonverschiebungen waren. Sie erfüllten auch alle Anforderungen, die an die Nasshaftung und Steinschlagfestigkeit nach der Belastung im Schwitzwasserkonstantklima und nach der Belastung mit kochendem Wasser und anschließender Bestrahlung mit einem Hochdruckdampfstrahl gestellt werden, und übertrafen die bekannten Beschichtungen in dieser Hinsicht.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Dabei kann er thermisch selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff »selbstvernetzend« die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, dass in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die für eine Vernetzung notwendig sind, oder reaktive funktionelle Gruppen, die „mit sich selbst“ reagieren. Als »fremdvernetzend« werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke

und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

Ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff thermisch und mit
5 aktinischer Strahlung härtbar, wird dies von der Fachwelt auch als „Dual Cure“ bezeichnet.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist wässrig. Dies bedeutet,
dass seine Bestandteile in Wasser oder in einem wässrigen Medium, das
10 aus Wasser und untergeordneten Mengen mindestens eines wassermischbaren organischen Lösemittels besteht, gelöst und/oder dispergiert vorliegen. Hierbei sind unter „untergeordneten Mengen“ solche Mengen zu verstehen, die die wässrige Natur des Mediums nicht zerstören.

15 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist ein Einkomponentensystem.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponentensystem ein physikalisch härtender Beschichtungsstoff
20 oder ein thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, dass die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung
25 miteinander vernetzen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Zwei- oder Mehrkomponentensystemen Beschichtungsstoffe verstanden, deren

Vernetzungsmittel aufgrund seiner hohen Reaktivität bis zur Applikation getrennt von übrigen Bestandteilen der Beschichtungsstoffe aufbewahrt werden muss.

- 5 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R^1 für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R^2 und R^3 stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind
10 miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

15 **Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen**

Bindemittel und Vernetzungsmittel

oder

Vernetzungsmittel und Bindemittel

20

-SH

-C(O)-OH

-NH₂

-C(O)-O-C(O)-

25

-OH

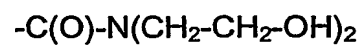
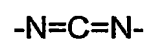
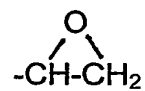
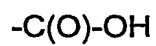
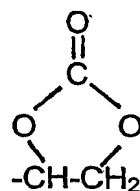
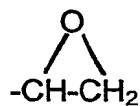
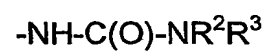
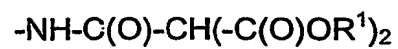
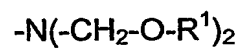
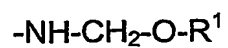
-NCO

-NH-C(O)-OR¹

-CH₂-OH

30

-CH₂-O-R¹



Die Auswahl der jeweiligen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen richtet sich zum einen danach, dass sie bei der Herstellung, der Lagerung und der Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Einkomponentensystemen Vernetzungstemperaturen von 100 bis 180°C angewandt. Es werden daher vorzugsweise Bindemittel (A) mit Thio-, Hydroxyl-, N-Methylolamino- N-Alkoxymethylamino- und/oder Carboxylgruppen, bevorzugt Hydroxylgruppen, einerseits und vorzugsweise Vernetzungsmittel mit Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten Isocyanat-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Carbonat-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, bevorzugt blockierte Isocyanat- oder Alkoxymethylaminogruppen, andererseits angewandt.

Im Falle selbstvernetzender erfindungsgemäßer Beschichtungsstoffe enthalten die Bindemittel (A) insbesondere Methylol-, Methylolether- und/oder N-Alkoxymethylaminogruppen.

Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Zwei- oder Mehrkomponentensystemen Vernetzungstemperaturen unter 100°C angewandt. Es werden als komplementäre reaktive funktionelle Gruppen vorzugsweise Thiol-, Hydroxyl- oder primäre und sekundäre

Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, einerseits und Isocyanatgruppen andererseits angewandt.

Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist das Polyurethan (A), das als Bindemittel fungiert. Erfindungsgemäß wird es aus der Gruppe, bestehend aus mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch und ionisch und nichtionisch stabilisierten Polyurethanen auf Basis von Polyisocyanaten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanaten, ausgewählt.

Das Polyurethan (A) ist linear, verzweigt oder kammartig aufgebaut.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften EP 0 089 497 A1, DE 197 22 862 C2, DE 196 45 761 A1, DE 43 39 870 A1, DE 197 36 535 A1 oder DE 44 37 535 A1, EP 0 522 419 A1 oder EP 0 522 420 A1 beschrieben.

In einer ersten bevorzugten Variante der Herstellung der Polyurethane (A) werden

- (a1) mindestens ein Polyisocyanat, insbesondere ein Diisocyanat, sowie ggf. ein Monoisocyanat mit
- (a2) mindestens einem Polyol, insbesondere einem Diol,
- (a3) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer anionischen Gruppe und/oder mindestens einer in eine anionische Gruppe

überführbaren funktionellen Gruppe und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe oder alternativ

- 5 (a4) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer kationischen Gruppe und/oder mindestens einer in eine kationische Gruppe überführbaren funktionellen Gruppe und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe sowie gegebenenfalls

- 10 (a5) mindestens einem Kettenverlängerungsmittel

umgesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Variante des Herstellverfahrens wird zusätzlich zu den Verbindungen (a3) oder (a4)

15

- (a6) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer nichtionischen, hydrophilen Gruppe und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe

- 20 verwendet.

In noch einer weiteren bevorzugten Variante des Herstellverfahrens wird zusätzlich

- 25 (a7) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe oder alternativ

- 30 (a8) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe und mindestens einer Isocyanatgruppe

eingebaut.

Die aus den vorstehend beschriebenen Verbindungen (a1) bis (a8) hergestellten Polyurethane (A) werden mit olefinisch ungesättigten Monomeren (a9) gepfropft, wodurch Polyurethan-(Meth)Acrylat-Pfropfmischpolymerisate (A) resultieren.

Beispiele für geeignete Diisocyanate (a1) sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den internationalen Patentanmeldungen WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise 25 Gew.% und insbesondere 20 Gew.%, wie es

den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A, DE 16 18 795 A 1
oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird; Tetramethylxylylidendiisocyanat
(TMXDI® der Firma CYTEC), Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat,
Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder
5 Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (a1) auf Basis der vorstehend
beschriebenen Diisocyanate (a1) sind isocyanatgruppenhaltige
Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem
10 Überschuß an mindestens einem der vorstehend beschriebenen
Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-,
Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder
Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie durch katalytische
Oligomerisierung von Diisocyanaten unter Verwendung von geeigneten
15 Katalysatoren entstehen. Beispiele geeigneter Polyisocyanate (A) dieser
Art sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den
Patentschriften und Patentanmeldungen CA 2,163,591 A 1, US 4,419,513
A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A 1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A
1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500
20 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A
1, DE 42 29 183 A 1 oder EP 0 531 820 A 1 bekannt.

Bevorzugt werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel
2,5 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis
25 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen. Außerdem können
die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder
hydrophob modifiziert sein.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder
30 Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden

Polyisocyanaten (a1) auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate (a1) eingesetzt.

Beispiele geeigneter Monoisocyanate (a1) sind Phenylisocyanat,
5 Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat oder Vinylisocyanat,
Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC),

Beispiele geeigneter Polyole (a2) sind gesättigte oder olefinisch
10 ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- 15 - gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

hergestellt werden.

20

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

25 Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

30

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder
5 Dimerfettsäuren oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

10 Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese
15 Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

20 Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden,
25 sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich
30 vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder

Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole.

5 Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole (a2) einzuführen.

Geeignete Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-
10 oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren
15 Diethyloctandiole 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropan- diol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan- diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro- pandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3
20 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol oder 1,3-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane (A) eingesetzt werden (Diole a2).

25

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder
30 Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane eingesetzt werden (Triole a2; vgl. die Patentschrift EP 0 339 433 A1).

- 5 Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.
- 10 Die Herstellung der Polyesterpolyole (a2) kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.
- 15 Weitere Beispiele geeigneter Polyole (a2) sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entzündigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(\text{CO}-(\text{CHR}^4)_m-\text{CH}_2\text{O})-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent $\text{R}^4 =$
- 20 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure,
- 25 Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole (a2) wird das unsubstituierte ###-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R^4 -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch

30 niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere

Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise epsilon-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole (a2) sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H-(-O-(CHR^5)_O)_pOH$, wobei der Substituent R^5 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Die Polyetherdiole (a2) sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die unter Verwendung der Polyurethan-(Meth)Acrylat-Pfropfmischpolymerisate (A) hergestellten Beschichtungen durch Wasser angequollen werden. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche zur Stabilisierung der Dispersionen der Polyurethane (A) beiträgt (Verbindungen a6).

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

- 5 Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, 10 Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wässriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

- Die Einführung von (potentiell) anionischen Gruppen in die 15 Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen (a3), die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine, insbesondere eine, zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

20

Geeignete isocyanatreaktive funktionelle Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, Thiolgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

25

- Gut geeignet sind Verbindungen (a3), die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am alpha-ständigem Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent 30 kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im

allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die alpha,alpha-Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^6-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^6 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise alpha,omega-Diaminovaleariansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quarternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Ammoniumgruppen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen sind anorganische und organische Säuren wie

Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

Die Einführung von (potentiell) kationischen Gruppen in die Polyurethane (A) erfolgt über den Einbau von Verbindungen (a4), die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden.

10

Geeignete isocyanatreaktive funktionelle Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

Beispiele geeigneter Verbindungen (a4) sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe wieder hydrolysiert wird, oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethylolethyl- oder -propylamin.

Die insgesamt in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, dass 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der potentiell anionischen oder kationischen funktionellen Gruppen des Polyurethans (A) neutralisiert werden.

25

Zur Kettenverlängerung können Polyole, Polyamine und Aminoalkohole (a5) verwendet werden.

Geeignete Polyole (a5) für die Kettenverlängerung sind Polyole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-

30

Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder
5 hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder deren Mischungen (vgl. Patentschriften EP 0 339 433 A1, EP 0 436 941 A1 oder EP 0 517 707 A1).

Beispiele geeigneter Polyamine (a5) weisen mindestens zwei primäre
10 und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine (a5) sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine (a5) mit linearer oder
15 verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine (a5) sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-
20 Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Menthandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine (a5) sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

25

Es können auch Polyamine (a5) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen (a5) - darauf zu achten, dass keine vernetzten Polyurethanharze (A) erhalten werden. Solche
30 brauchbaren Polyamine (a5) sind Diethylentriamin, Triethylentetramin,

Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole (a5) sind Ethanolamin oder
5 Diethanolamin.

Beispiele geeigneter Verbindungen (a6), durch die hydrophile nicht ionische funktionelle Gruppen in die Polyurethane (A) eingeführt werden, sind die vorstehend beschriebenen Polyetherdiole oder
10 Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R^7O-(-CH_2-CHR^8-O-)_rH$ in der R^7 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^8 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index r für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP 0 354 261 A 1 oder EP 0
15 424 705 A 1).

Die Polyurethane (A) können endständige und/oder laterale olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten. Gruppen dieser Art werden mit Hilfe von Verbindungen (a7) eingeführt, welche mindestens eine, insbesondere
20 zwei, isocyanatreaktive Gruppe(n), insbesondere Hydroxylgruppen, und mindestens eine, insbesondere eine, olefinisch ungesättigte Gruppe aufweisen. Es können indes auch Verbindungen (a8) verwendet werden, die mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine, insbesondere eine, olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten. Den Verbindungen (a7)
25 wird der Vorzug gegeben.

Als olefinisch ungesättigte Gruppen kommen im Grunde alle Gruppen in Betracht, die mindestens eine, insbesondere eine, Doppelbindung enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer
30 Doppelbindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verstanden. Beispiele gut geeigneter olefinisch ungesättigter Gruppen sind

(Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Vinyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen und/oder

5 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen.

Beispiele geeigneter Verbindungen (a7) und (a8) sind Trimethylolpropanmonoallylether oder

10 Trimethylolpropanmono(meth)acrylat (a7) oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (= Dimethyl-m-isopropenyl-benzylisocyanat) (a8), insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether (a7).

15 Die vorstehend beschriebenen Verbindungen (a7) oder (a8) werden vorzugsweise in Mengen verwendet, dass Polyurethane (A) mit im statistischen Mittel mindestens 0,5, bevorzugt mindestens 1 und insbesondere mindestens 1,5 olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im Molekül resultieren.

20

Die Polyurethane (A) können mit olefinisch ungesättigten Monomeren (a9) gepropft sein. Beispiele geeigneter Monomere (a9) sind:

Monomere (a91):

25 Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure, in

30 denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-

Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus
5 cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Ether von Polyolen wie Trimethylolpropandiallylether oder Pentaerythritdi- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a91) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der
10 vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen. So kann beispielsweise der Anteil an Trimethylolpropandiallylether 2 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des
15 Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a91) bis (a96) betragen.

Monomere (a92):

(Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-
20 Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie
25 Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-,
30 Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-

dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an
5 höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Monomere (a93):

mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro
10 Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Monomere (a93) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind
15 Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Monomere (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester
20 no(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

Monomere (a94):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis
25 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und
30 können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit

Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die
5 Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen, die am alpha-Kohlenstoffatom verzweigt sind,
10 eingesetzt.

Monomere (a95):

Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5
15 bis 18 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem
20 Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

25 **Monomere (a96):**

Im wesentlichen säuregruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en,
30 Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;

- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexylmethyl-(meth)acrylsäureamid;
5
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
10
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol;
- Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel II:
15



worin die Reste R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder

20

25

30

-Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenylyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R^9 , R^{10} , R^{11} und/oder R^{12} um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R^9 , R^{10} , R^{11} und/oder R^{12} gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amiongruppen. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N-dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Vorzugsweise werden diese Monomeren (a6) nicht als die alleinigen Monomere eingesetzt, sondern stets gemeinsam mit anderen Monomeren (a), wobei sie die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart regeln, dass auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist;

- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Aus diesen vorstehend beispielhaft beschriebenen geeigneten Monomeren (a9) kann der Fachmann die für den jeweiligen Verwendungszweck besonders gut geeigneten Monomeren (a9) anhand

ihrer bekannten physikalisch chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten leicht auswählen. Gegebenenfalls kann er zu diesem Zwecke einige wenige orientierende Vorversuche durchführen. Insbesondere wird er hierbei darauf achten, dass die Monomeren (a9) keine funktionellen
5 Gruppen, insbesondere (potentiell) kationische oder anionische funktionelle Gruppen, enthalten, die mit den (potentiell) anionischen oder kationischen funktionellen Gruppen in den Polyurethanen (A) unerwünschte Wechselwirkungen eingehen.

10 Erfindungsgemäß werden die Monomeren (a9) so ausgewählt, dass das Eigenschaftsprofil der aufgefropften (Co)Polymerisate im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatmonomeren (a9) bestimmt wird, wobei die anderen Monomeren (a9) dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit variieren.

15

Erfindungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn Gemische der Monomeren (a91), (a92) und (a93) sowie gegebenenfalls (a96) verwendet werden.

20 Methodisch gesehen weist die Herstellung der Polyurethan-(Meth)Acrylat-Pfropfmischpolymerisate (A) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen (Co)Polymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

25

Erfolgt die (Co)Polymerisation in Masse oder Lösung wird das Polyurethan-(Meth)Acrylat-Pfropfmischpolymerisat (A) in einem wässrigen Medium dispergiert, wodurch eine Sekundärdispersion resultiert.

30 Vorzugsweise wird die (Co)Polymerisation in Emulsion, so wie beispielsweise in dem Patent DE 197 22 862 C 1 oder den

Patentanmeldungen DE 196 45 761 A 1, EP-A 522 419 A 1 oder EP 0 522 420 A 1 beschrieben, oder in Miniemulsion oder Mikroemulsion durchgeführt. Zur Miniemulsion und Mikroemulsion wird ergänzend auf die Patentanmeldungen und die Literaturstellen DE 196 28 142 A 1, DE 196 28 143 A 1 oder EP 0 401 565 A 1, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Editoren. P. A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, 1997, Seiten 700 und folgende; Mohamed S. El-Aasser, Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, 30th Annual Short Course, Volume 3, June 7-11, 1999, Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, U.S.A. verwiesen. Bei der (Co)Polymerisation in Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion fallen die erfindungsgemäßen Pfröpfmischpolymerisate in der Form von Primärdispersionen an.

Als Reaktoren für die (Co)Polymerisationsverfahren kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE 1 071 241 A 1, EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Die (Co)Polymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 30 bis 180°C, ganz besonders bevorzugt 70 bis 150 °C und insbesondere 80 bis 110 °C gewählt wird.

Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomeren (a9) und/oder von Emulsionen kann die (Co)Polymerisation auch unter Druck, vorzugsweise

unter 1,5 bis 3.000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale
5 bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder
Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-
Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-
Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-
2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat;
10 Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie
Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden
Initiators mit Wasserstoffperoxid. Bevorzugt werden wasserunlösliche
Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von
0,1 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.%, bezogen auf
15 das Gesamtgewicht der Monomeren (a9), eingesetzt.

In den Polyurethan-(Meth)Acrylat-Pfropfmischpolymerisaten (A) kann das
Mengenverhältnis von Polyurethan (A) zu aufgepfropften Monomeren (a9)
breit variieren, was ein besonderer Vorteil der Polyurethan-(Meth)Acrylat-
20 Pfropfmischpolymerisate (A) ist. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 1
: 100 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 50 : 1, besonders bevorzugt 30 : 1
bis 1 : 30, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere
10 : 1 bis 1 : 10. Ganz besondere Vorteile resultieren, wenn dieses
Verhältnis in etwa bei 3,5 : 1 bis 1 : 3,5, insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 1,5
25 liegt.

Der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) bzw.
der Polyurethan-(Meth)Acrylat-Pfropfmischpolymerisate (A) an den
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kann breit variieren und richtet
30 sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck der
Beschichtungsstoffe, dem Härungsmechanismus und der Funktionalität

der Bindemittel (A) bezüglich der Vernetzungsreaktion mit den gegebenenfalls vorhandenen Vernetzungsmitteln. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Bindemittel (A) in einer Menge von 5 bis 70, bevorzugt 6 bis 65, besonders bevorzugt 7 bis 60 und insbesondere 8 bis 55 Gew.%,
5 jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, zu verwenden.

Vorzugsweise werden die Bindemittel (A) in der Form ihrer wässrigen Dispersionen für die Herstellung des erfindungsgemäßen
10 Beschichtungsstoffs angewandt.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment (B).

15 Die Pigmente (B) können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Wasserbasislack und Unidecklack, speziell der erfindungsgemäße Wasserbasislack, gewährleistet daher
20 aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente (B) eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer und anderer physikalischer Effekte.

Vorzugsweise werden die effektgebenden Pigmente (B) aus der Gruppe,
25 bestehend aus organischen und anorganischen, farbigen und unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, ausgewählt.

Beispiele geeigneter optisch effektgebender Effektpigmente (B) sind
30 Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche

Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanzpigmente und dichroitischen Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381, »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A sowie die europäischen Patente EP 0 736 076 B 1, EP 0 736 077 B 1 und EP 0 736 073 B 1 verwiesen. Es können auch Kombinationen unterschiedlicher Effektpigmente eingesetzt werden.

15

Beispiele für fluoreszierende Pigmente (B) (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

20

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente (B) sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente (B) sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

25 Als farbgebende Pigmente (B) können anorganische und organische Pigmente verwendet werden

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente, wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; 30 Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder

Ultramarin grün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder
5 Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente,
10 Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

15

Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite
20 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

25 Darüber hinaus können Pigmente (B) mitverwendet werden, die aus der Gruppe der füllenden, rheologiesteuernenden, kratzfestmachenden, transparenten oder deckenden und korrosionsschützenden Pigmente, wie Metallpulver, organische und anorganische, transparente oder deckende Füllstoffen oder Nanopartikel, ausgewählt werden.

30

Beispiele für geeignete Metallpulver (B) sind Pulver aus Metallen und Metalllegierungen, wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

Ein Beispiel für ein korrosionsschützendes Pigment (B) ist Zinkphosphat.

5

Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (B) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Poylamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf
10 Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Vorzugsweise werden Glimmer und Talkum angewandt, wenn die
15 Kratzfestigkeit der aus den Basislacken hergestellten farb- und/oder effektgebenden Schichten verbessert werden soll.

Außerdem ist es von Vorteil, Gemische von plättchenförmigen anorganischen Füllstoffen (B), wie Talk oder Glimmer, und
20 nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen, wie Kreide, Dolomit, Calciumsulfat oder Bariumsulfat, zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das Fließverhalten sehr gut eingestellt werden können.

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (B) sind solche auf der Basis
25 von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid.

Geeignete Nanopartikel (B) werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben, insbesondere hydrophilen, Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid,
30 Zirkoniumoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren von Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, mit einer

Primärartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm. Vorzugsweise haben die hydrophilen Nanopartikel keinen Mattierungseffekt. Besonders bevorzugt werden Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid verwendet.

5

Ganz besonders bevorzugt werden hydrophile pyrogene Siliziumdioxide verwendet, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind. Diese werden beispielsweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil ® vertrieben. Ganz besonders
10 bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel ® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite ® vertrieben werden, verwendet. Weitere Beispiele für Nanopartikel (B) sind aus den deutschen
15 Patentanmeldungen

- DE 195 40 623 A 1, Spalte 4, Zeile 31, bis Spalte 5, Zeile 30,
 - DE 197 19 948 A 1, Seite 2, Zeilen 42 bis 67,
 - 20 - DE 197 46 885 A 1, Seite 2, Zeilen 42 bis 68, oder
 - WO 00/22052, Seite 5, Zeile 9, bis Seite 6, Zeile 2,
- 25 bekannt. Die Oberfläche der Nanopartikel kann modifiziert sein. Hierzu können organische Siliziumverbindungen verwendet werden.

Die Pigmentkonzentration des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann sehr breit variieren und richtet sich in erster
30 Linie nach dem Effekt, der eingestellt werden soll, und/oder dem Deckvermögen der farbgebenden Pigmente. Vorzugsweise liegt die

Pigmentkonzentration bei insgesamt 3 bis 90 Gew.%, bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Als weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens ein, insbesondere ein, Dispergierhilfsmittel für die farb- und/oder effektgebenden Pigmente (B), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Reaktionsprodukten von

(c1) mindestens einem, insbesondere einem, funktionalisierten Copolymerisat, enthaltend

(c11) mindestens ein, insbesondere ein, einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus olefinisch ungesättigten Monomeren, enthaltend mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Isocyanatgruppen, Anhydridgruppen und Epoxygruppen; und

(c12) mindestens ein, insbesondere ein, einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes Monomer, das frei von isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven funktionellen Gruppen ist;

(c 2) mindestens einem, insbesondere einem, homopolymeren Polyalkylenglykol und

(c 3) mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung der allgemeinen Formel I:



worin die Variablen R aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen und gesättigten und ungesättigten, substituierten und unsubstituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und cycloaliphatisch-aromatischen, Resten, die mindestens eine
5 Aminogruppe –NH–, mindestens ein Sauerstoffatom –O– und/oder mindestens ein Schwefelatom –S– enthalten und/oder zyklisch miteinander verknüpft sein können, wobei mindestens ein organischer Rest R vorhanden ist und der Rest R oder mindestens einer der Reste
10 R mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven Gruppen, enthält; ausgewählt werden.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (c 11) und die
15 Mengen, in denen sie vorzugsweise angewandt werden, sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 3, Zeile 35 bis 54, bekannt.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (c 12) und die
20 Mengen, in denen sie vorzugsweise angewandt werden, sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 3, Zeile 54, bis Seite 4, Zeile 6, bekannt.

Darüber hinaus können noch funktionelle, aromatische, olefinisch
25 ungesättigte Monomere (c 13), insbesondere die vorstehend beschriebenen aromatischen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a96) und/oder die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 4, Zeilen 7 bis 15, bekannten aromatischen, olefinisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Die Copolymerisate (c 1) werden vorzugsweise, wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 5, Zeile 31, bis Seite 6, Zeile 2, beschrieben, hergestellt und weisen die dort beschriebenen Eigenschaften auf.

5

Beispiele geeigneter homopolymärer Polyalkylenglykole (c 2) sind die vorstehend bei den Polyolen (a 2) beschriebenen Polyalkylenglykole und die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 4, Zeilen 17 bis 28, beschriebenen.

10

Beispiele geeigneter Verbindungen der allgemeinen Formel I sowie die Mengen, in denen sie vorzugsweise angewandt werden, sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 4, Zeile 39, bis Seite 5, Zeile 16, bekannt.

15

Die Herstellung der Dispergierhilfsmittel (C) erfolgt vorzugsweise gemäß den in der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 3, Zeile 30, bis Seite 6, Zeile 31, sowie Seite 7, Zeile 32, bis Seite 9, Zeile 2, beschriebenen Verfahren. Vorzugsweise weisen sie ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3.000 bis 25.000, insbesondere von 5.000 bis 12.000 Dalton auf.

20

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an dem Dispergierhilfsmittel (C) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Dispergierbarkeit der Pigmente (B). Vorzugsweise werden die Dispergierhilfsmittel (C) in einer Menge von 0,01 bis 10, bevorzugt 0,02 bis 5 und insbesondere 0,02 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, angewandt. Besonders bevorzugt werden die Dispergierhilfsmittel (C) über die Pigmentzubereitungen (vgl. Römpp Online, Georg Thieme

25

30

Verlag, Stuttgart, New York, 2002, »Pigmentzubereitungen«) oder Pigmentpasten in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff eingearbeitet.

- 5 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält nicht zuletzt mindestens ein Rheologiehilfsmittel (D) auf der Basis von (Meth)Acrylatcopolymerisaten. Beispiele geeigneter Rheologiehilfsmittel (D) werden in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 10 »Verdickungsmittel«, Seiten 599 bis 600, und »Polyacrylsäuren«, Seite 457, den deutschen Patentanmeldungen DE 196 52 842 A 1 und DE 197 41 554 A1 und in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 31 bis 34, beschrieben werden. Vorzugsweise werden Polyacrylsäuresalze 15 eingesetzt. Die Rheologiehilfsmittel (D) sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Viscalex ® HV30 von der Firma Allied Colloids vertrieben. In dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff werden sie in den üblichen und bekannten Mengen eingesetzt.

20

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann außerdem mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten.

- Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, wie sie 25 beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch »Paints, Coatings and Solvents«, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 30 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP 0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter

"Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden; Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie
5 beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden; Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A 1 oder US 3,781,379 A 1 beschrieben werden; unblockierte und blockierte Polyisocyanate, wie sie
10 beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 31 269 A 1, EP 0 004 571 A 1 oder EP 0 582 051 A 1 oder vorstehend als Verbindungen (a1) beschrieben werden; und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, wie sie in den Patentschriften US 4,939,213 A 1, US 5,084,541 A 1, US 5,288,865 A 1 oder EP 0 604 922 A
15 1 beschrieben werden.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an den Vernetzungsmitteln kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach ihrer Funktionalität einerseits und der Funktionalität der Polyurethane
20 (A) andererseits.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren mindestens ein organisches Lösemittel (Cosolvens) enthalten. Vorzugsweise ist das Cosolvens mit Wasser mischbar. Beispiele üblicher und bekannter
25 Cosolventien werden in D. Stoye und W. Freitag, (Hrsg.), »Paints, Coatings and Solvents, 2nd Completely Revised Editon, Wiley-VCH, Weinheim New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373 beschrieben. In dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff werden sie vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 20, insbesondere 2 bis 18 Gew.%,
30 bezogen auf den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff, eingesetzt.

Ferner kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens ein Neutralisationsmittel enthalten. Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel sind die vorstehend bei den Polyurethanen (A) beschriebenen.

Vorzugsweise wird ein Neutralisationsgrad von 50 bis 150 Mol%,
5 bezogen auf die im Polyurethan (A) vorhandenen potentiell ionischen Gruppen, eingestellt.

Nicht zuletzt kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens einen lacktypischen Zusatzstoff enthalten, der aus der Gruppe der
10 anorganischen und organischen Zusatzstoffe ausgewählt wird.

Beispiele geeigneter lacktypischer Zusatzstoffe sind zusätzliche thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel, Reaktivverdünner für die thermische Härtung oder die Härtung mit
15 aktinischer Strahlung, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Initiatoren für die radikalische Polymerisation, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Photoinitiatoren und -coinitiatoren, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel,
20 zusätzliche rheologiesteuernde Additive (Verdicker), ausgenommen Schichtsilikate, Flammschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse und Mattierungsmittel, wie sie beispielsweise aus dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York,
25 1998, bekannt sind.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an den vorstehend beschriebenen Zusatzstoffen kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Funktion des jeweils verwendeten
30 Zusatzstoffs. Vorteilhafterweise werden die im vorstehend aufgeführten Stand der Technik angegebenen Mengen verwendet.

- Die vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteile (A) bis (D) sowie die ggf. vorhandenen sonstige Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs liegen in Wasser dispergiert und/oder gelöst vor. Der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann dabei
- 5 breit variieren. Er richtet sich vor allem nach der für die Lagerung, den Transport und die Applikation erforderlichen Viskosität. Dies soll zum einen das Absetzen der Bestandteile bei der Lagerung und dem Transport verhindern. Zum andern soll sie eine problemlose Applikation mit gutem
- 10 Verlauf der resultierenden Lackschichten gewährleisten. Vorzugsweise wird ein Festkörpergehalt von 10 bis 60, bevorzugt 12 bis 58, besonders bevorzugt 14 bis 56 und insbesondere 16 bis 54 Gew.%, jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff, angewandt.
- 15 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann nach allen üblichen und bekannten Verfahren der Herstellung von Wasserbasislacken hergestellt werden. Für die Scherung der Dispersionen kann ein übliches und bekanntes Mischaggregat wie ein Rührkessel, ein Homogenisator, ein Dissolver, eine Rührwerksmühle, ein Suprator oder ein Ultraturrax
- 20 angewandt werden. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, dass sich die Strukturviskosität vergleichsweise rasch sogar in einem verhältnismäßig schwachen Scherfeld, das ein einfacher Rührer liefert, aufbaut. Somit kann auf teure und wartungsintensive Vorrichtungen, die für die Erzeugung starker
- 25 Scherfelder notwendig sind, verzichtet werden. Überraschenderweise wird dabei auch die Hautbildung vermieden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Wasserbasislack, ist hervorragend für die Herstellung

30 von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten nach dem Nass-in-nass-

Verfahren geeignet. Des weiteren ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, hervorragend für die Herstellung von einschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen geeignet.

5

Besondere Vorteile entfaltet der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in seiner Verwendung als Wasserbasislack im Rahmen des Nass-in-nass-Verfahrens bei dem der Wasserbasislack auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert wird, wonach man die
10 Wasserbasislackschicht trocknet, indes nicht härtet, auf die Wasserbasislackschicht einen Klarlack appliziert und die resultierende Klarlackschicht gemeinsam mit der Wasserbasislackschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtet.

15 Im Falle eines grundierten Substrats kann die Grundierung, insbesondere die Füllerschicht, im nicht oder nur partiell gehärteten Zustand mit dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack und dem Klarlack überschichtet werden, wonach alle drei Schichten gemeinsam eingebrannt werden.

20 In einer weiteren Variante des Nass-in-nass-Verfahrens wird eine erste Wasserbasislackschicht auf eine auf dem Substrat befindliche, nicht oder nur partiell gehärtete Grundierung, insbesondere eine Elektrotauchlackschicht, appliziert, wonach man die beiden Schichten gemeinsam thermisch härtet. Die resultierende Lackierung wird dann, wie
25 vorstehend beschrieben, mit einer zweiten Wasserbasislackierung und Klarlackierung überschichtet. Hierbei kann die erste oder die zweite Wasserbasislackierung aus einem erfindungsgemäßen Wasserbasislack hergestellt werden. Indes können beide Wasserbasislackierungen aus ein und demselben erfindungsgemäßen Wasserbasislack oder aus zwei
30 stofflich unterschiedlichen erfindungsgemäßen Wasserbasislacken hergestellt werden.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der Anwendung von Hitze oder der kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung (Dual Cure) nicht geschädigt werden, in Betracht. Geeignete Substrate bestehen z. B. aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

10

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind daher hervorragend zur Herstellung von dekorativen, funktionsgebenden und/oder schützenden Beschichtungen von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern, Möbeln und Glashohlkörpern sowie im Rahmen der industriellen Lackierung von Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware geeignet.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht. Üblicherweise wird, insbesondere in der Automobillackierung, hierauf noch eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung aufgetragen, die als Bestandteil der Grundierung angesehen wird. Elektrotauchlacke und Füller können auch nass-in-nass appliziert und gemeinsam thermisch gehärtet werden.

Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile verwendet werden, wenn sie bei den angewandten Bedingungen der thermischen Härtung dimensionsstabil sind. Im Falle von nicht funktionalisierten

und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

5

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die
10 Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird. Enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, wird die
15 Applikation vorzugsweise unter Ausschluss von aktinischer Strahlung durchgeführt.

Im allgemeinen werden die Elektrotauchlackschicht, Füllerlackschicht, erfindungsgemäße Unidecklackschicht, erfindungsgemäße
20 Wasserbasislackschicht und Klarlackschicht in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach ihrer Aushärtung Lackierungen mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren.

Im Falle der Elektrotauchlackierung liegt diese Schichtdicke bei 10 bis
25 100, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 60 und insbesondere 10 bis 40 µm.

Im Falle der Füllerlackierung liegt sie bei 10 bis 150, vorzugsweise 10 bis 120, besonders bevorzugt 10 bis 100 und insbesondere 10 bis 90 µm.

30

Im Falle der erfindungsgemäßen Unidecklackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 60, und insbesondere 10 bis 40 μm .

- 5 Im Falle der erfindungsgemäßen Wasserbasislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 μm .

- 10 Im Falle der Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 μm .

- Es kann aber auch der aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 817 614 A 1 bekannte Mehrschichtaufbau aus einer Elektrotauchlackierung, einer ersten Basislackierung, einer zweiten Basislackierung und einer Klarlackierung angewandt werden, worin die Gesamtschichtdicke der ersten und zweiten Basislackierung bei 15 bis 40 μm liegt und die Schichtdicke der ersten Basislackierung 20 bis 50% der besagten Gesamtschichtdicke beträgt.
- 15

- 20 Die erfindungsgemäßen Lackschichten werden vorzugsweise thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) gehärtet.

- Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder
- 25
- 30

Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Im Falle von erfindungsgemäßen Zwei- oder Mehrkomponentensystemen tritt unter den vorstehend angegebenen Bedingungen bereits die Härtung ein.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen.

Vorzugsweise wird die thermische Vernetzung der erfindungsgemäßen Einkomponentensysteme bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 155 °C nicht zu überschreiten.

Vorzugsweise wird die Härtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen durchgeführt. Vorzugsweise wird hierbei eine Dosis von 1.000 bis 3.000, bevorzugt 1.100 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm² angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschichten gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas oder einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls
5 mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter
10 Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

15 Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

20 Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., dass abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

25 Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung
30 begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung

mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Lackschichten in zwei getrennten Verfahrensschritten zuerst mit aktinischer Strahlung und anschließend thermisch gehärtet werden.

5

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die vorstehend beschriebenen Applikations- und Härungsverfahren auch für die Herstellung der Füllerlackierungen und Klarlackierungen angewandt werden.

10

Bei der Ausbesserung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen ist es möglich, die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ohne spezielle Vorbehandlung und/oder Hilfsmittel auf die auszubessernden Oberflächen aufzutragen.

15

Die erfindungsgemäßen Ein- und Mehrschichtlackierungen weisen hervorragende optische, mechanische und chemische Eigenschaften auf. Sie frei von Benetzungstörungen, Läuferrissen, Kochern, Nadelstichen, Wolken, Effektstörungen, Wasserflecken und Farbtonverschiebungen. Sie erfüllen auch alle Anforderungen, die an die Nasshaftung und Steinschlagfestigkeit nach der Belastung im Schwitzwasserkonstantklima und nach der Belastung mit kochendem Wasser und anschließender Bestrahlung mit einem Hochdruckdampfstrahl gestellt werden. Insbesondere ist bei den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen aufgrund ihrer hervorragenden Nasshaftungseigenschaften keine Delamination der Schichten bei der Heißdampfhochdruckreinigung zu beobachten.

30

Darüber hinaus bieten die erfindungsgemäßen Beschichtungen weitere Vorteile. So sind sie eine wirksame physikalische Barriere gegen die Diffusion von Weichmachern, Klebstoffen, Antioxidantien oder Lösemitteln

und von hoher Hitzebeständigkeit. Sie haben gute antistatische Eigenschaften und eine signifikant verbesserte Korrosionsschutzwirkung und signifikant verbesserte Benetzungseigenschaften.

- 5 Daher weisen auch die erfindungsgemäßen Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, Bauwerke im Innen- und Außenbereich, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Kleinteile, Emballagen, Coils, weiße Ware und elektrische Bauteile, oder Möbel, Türen, Fenster und Glashohlkörper, die mit mindestens einer
10 erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchsdauer, auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

Beispiel

15

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung einer Bindemitteldispersion (A)

- 20 Das Polyurethan-(Meth)Acrylat-Pfropfmischpolymerisat (A) wurde analog der in der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A1 auf Seite 7, Zeilen 36 bis 53, „C Herstellung einer acrylierten Polyurethandispersion“, angegebenen Vorschrift hergestellt.
- 25 Zu diesen Zweck wurde zunächst ein Polyesterdiol aus 29,41 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 16,7 Gewichtsteilen 1,6-Hexandiol und 44,2 Gewichtsteilen Adipinsäure in 8,8 Gewichtsteilen Methylisobutylketon sowie 0,86 Gewichtsteilen Cyclohexan als Schleppmittel hergestellt.
- 30 Analog der vorstehend angegebenen Vorschrift wurde ein Polyurethan aus 1,87 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 17,4 Gewichtsteilen der

Polyesterdiol-Lösung, 0,6 Gewichtsteilen Trimethylolpropanmonoallylether und 12,82 Gewichtsteilen Isophorondiisocyanat in der Gegenwart von 0,010 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat sowie 20,527 Gewichtsteilen Methylisobutylketon hergestellt und mit 3,056 Gewichtsteilen
5 Trimethylolpropan kettenverlängert.

Die resultierende Polyurethan-Lösung wurde als Vorlage für die Copolymerisation einer Monomermischung aus 14,041 Gewichtsteilen n-Butylacrylat, 14,04 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 3,36 Gewichtsteilen
10 Hydroxypropylmethacrylat und 2,62 Gewichtsteilen Acrylsäure verwendet. Als Initiatorlösung diente ein Gemisch aus 6,72 Gewichtsteilen Methylisobutylketon und 1,02 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat.

15 51,84 Gewichtsteile der resultierenden Lösung des acylierten Polyurethans wurden mit Dimethylethanolamin in 47,05 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wonach das Methylisobutylketon abdestilliert wurde. Die resultierende acylierte Polyurethandispersion wies einen Feststoffgehalt von 44 Gew.% auf.

20

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines Dispergierhilfsmittels (C)

25 Das Dispergierhilfsmittel (C) wurde nach der in der europäischen Patentanmeldung EP 0 589 340 A 1, Seite 7, Zeilen 33 bis 45, »Example 1, Preparation of Isocyanate Functional Acrylic Copolymer 1«, sowie Seite 8, Zeilen 28 bis 42, »Example 5, Preparation of Modified Copolymer (Grind Resin) 1«, angegebenen Vorschrift hergestellt.

30

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung einer Pigmentpaste

Es wurde eine Pigmentpaste durch Vermischen von 7,5 Gewichtsteilen
5 des Dispergierhilfsmittels (C) gem. Herstellbeispiel 2, 6 Gewichtsteilen der
Bindemitteldispersion (A) gem. Herstellbeispiel 1, 35 Gewichtsteilen eines
handelsüblichen grünen Pigments, 0,3 Gewichtsteilen Ligroin, 1,3
Gewichtsteilen Methylisoamylketon, 0,1 Gewichtsteilen
Dimethylethanolamin, 3,5 Gewichtsteilen Pluriol® P 900
10 (Poly(oxypropylen)glykol der Firma BASF Aktiengesellschaft), 44
Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und 6 Gewichtsteilen 1-Propoxy-2-
propanol und Mahlen der resultierenden Mischung hergestellt.

Beispiel 1

15

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Wasserbasislacks (bitte überprüfen!)

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack wurde hergestellt, indem man in
20 einem Rührkessel 4,56 Gewichtsteile Cymel® 327 (90%ig in Isobutanol),
2,88 Gewichtsteile Cymel® 303 (beides Melamin-Formaldehyd-Harze der
Firma Cytec Specialty Resins A.S.), 1,46 Gewichtsteile Pluriol® P 900
(Poly(oxypropylen)glykol der Firma BASF Aktiengesellschaft), 2,47
Gewichtsteile Butylglykol, 2,23 Gewichtsteile Butyldiglykol, 3,35
25 Gewichtsteile Shellsol ® T, 1,75 Gewichtsteile Solventnaphtha ®, 1,32
Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon, 0,66 Gewichtsteile Netzmittellösung
(Tetramethyldecindiol, 52 Gew.%ig in Butylglykol), 0,8 Gewichtsteile
Verlaufsadditivlösung, Agitan ® 281 (handelsübliches Additiv, 100%ig),
0,92 Gewichtsteile einer handelsüblichen blockierten Sulfonsäure (Nacure
30 ® 2500 der Firma King Industries, 25%ig Isopropanol), 9,67 Gewichtsteile
Aerosilpaste (6 Gew.% Aerosil R 972/431 in Wasser; Firma Degussa), 9,6

Gewichtsteile der Bindemitteldispersion (A) des Herstellbeispiels 1, 31
Gewichtsteile der Pigmentpaste des Herstellbeispiels 3, 18 Gewichtsteile
Viscalex ® HV30 der Firma Allied Colloids und 2,5 Gewichtsteile einer
Neutralisationsmittellösung (Dimethylethanolamin, 10%ig in Wasser) in
5 einem Rührkessel miteinander vermischte.

Der erfindungsgemäße grüne Wasserbasislack war bei der Lagerung bei
Raumtemperatur und 40 °C völlig stabil. Er konnte bei diesen
Temperaturen problemlos geschert werden, ohne dass sich Bestandteile
10 absetzten oder eine Phasentrennung eintrat. Die erforderliche
Strukturviskosität konnte durch einfaches Rühren aufgebaut werden. Eine
Hautbildung war nicht zu beobachten.

Beispiel 2

15

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen farbgebenden Mehrschichtlackierung

Für die Herstellung der farbgebenden Mehrschichtlackierung des Beispiels
20 2 wurde der Wasserbasislack des Beispiels 1 verwendet.

Zur Prüfung der Farbtonverschiebung wurden der Wasserbasislack in
einer ersten Serie direkt nach seiner Herstellung verarbeitet. Die
betreffende Mehrschichtlackierung bildete den Standard, gegen den die
25 anderen Mehrschichtlackierungen der zweiten und dritten Serie verglichen
wurden. Bei der zweiten Serie wurden die Wasserbasislacke während
sieben Tagen bei 40 °C gelagert (Temperaturbelastung). Bei der dritten
Serie wurden sie während zwei Wochen bei niedrigen Scherkräften
gerührt (Scherbelastung).

30

Die Farbtöne der Mehrschichtlackierungen wurden mit einem X-Rite Farbmessgerät nach der CIELAB-Methode gemessen. Dabei wurden standardisierte Lichtarten verwendet. Hiernach wurden die Differenzen zum Standard errechnet. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

5

Außerdem wurden die Wasserbasislacke zur Prüfung der Benetzungseigenschaften in Keilform auf Glasplatten und Prüftafeln mit eingebrannten Füllerlackierungen appliziert.

- 10 Für die Prüfung der Haftungseigenschaften und mechanischen Stabilität der Wasserbasislackierungen wurden in üblicher und bekannter Weise Prüftafeln der Abmessungen 10 x 20 cm hergestellt. Hierzu wurden Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung
- 15 (KTL) beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Dünnschichtfüller (Ecoprime® 60 der Firma BASF Coatings AG) beschichtet, wonach die resultierende Füllerschicht während fünf Minuten bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 80 °C getrocknet wurde. Hiernach wies die
- 20 Füllerschicht eine Trockenschichtdicke von 15 µm auf.

- Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20 °C wurde der unbelastete Wasserbasislack appliziert, während fünf Minuten bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen
- 25 während fünf Minuten bei 80 °C getrocknet, so dass die getrockneten Wasserbasislackschicht eine Trockenschichtdicke von etwa 15 µm aufwiesen.

- Nach dem erneuten Abkühlen der Prüftafeln auf 20 °C wurden die
- 30 Wasserbasislackschichten mit einem Pulverslurry-Klarlack gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 96/32452 überschichtet. Die

resultierende Pulverslurry-Klarlackschichten wurden während 3 Minuten bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 55°C getrocknet. Die Trockenschichtdicke der resultierenden Klarlackschichten lag bei 55 bis 57 µm.

Nach der Applikation aller drei Schichten wurden sie gemeinsam während 30 Minuten bei 135°C eingebrannt, wodurch die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung resultierte.

10

Die betreffenden Prüftafeln werden im folgenden als „Originaltafeln“ bezeichnet. Vor der Prüfung und der Applikation der Reparaturlackierungen wurden sie während 24 Stunden im Klimaraum bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% gelagert.

15

Zur Prüfung der Klarlackbenetzung wurden Prüftafeln in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellt, wobei der Klarlack in Keilform aufgetragen wurde.

20

Ein Teil der Originaltafeln wurden mit einer Reparaturlackierung nach ISO 1520 versehen. Diese Tafeln werden im folgenden als „Reparaturtafeln“ bezeichnet.

25

Die Originaltafeln und die Reparatur-Tafeln wurden der Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409: 1994-10 unterworfen.

30

Des weiteren wurden die Originaltafeln und die Reparaturtafeln nach der Belastung im Schwitzwasserkonstantklima (SKK) dem Steinschlagtest VCKN4441 von NedCar unterworfen. Dieser Steinschlagtest, seine Auswertung und die Benotung der Ergebnisse sind in der Fachwelt allgemein bekannt.

Nicht zuletzt wurde die Haftungseigenschaften der farbgebenden Mehrschichtlackierungen der Originaltafeln und der Reparaturtafeln nach der Belastung mit kochendem Wasser mit Hilfe des Hochdrucktests
5 geprüft. Dazu wurde nach der Belastung jeweils ein Kreuz in die Mehrschichtlackierungen geritzt. Die geritzten Stellen wurden mit einem Wasserstrahl besprüht (Gerät der Firma Walter Typ LTA2; Druck: 80 bar; Wassertemperatur: 80 °C; Abstand Düsen Spitze/Prüftafel: 12 cm; Belastungsdauer: 30 Sekunden; Geräteeinstellung: F 2). Der Grad der
10 Abplatzungen wurde visuell beurteilt und wie folgt benotet:

Note	Grad der Abplatzungen
0	keine
15 1	gering
2	gering bis mittel
3	mittel
4	stark
5	vollständig

20

Die Ergebnisse dieser Tests finden sich in der Tabelle. Sie untermauern, dass der erfindungsgemäße Wasserbasislack des Beispiels 1 und die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen des Beispiels 2 (Originaltafeln und Reparaturtafeln) eine hervorragende
25 Klarlackbenetzung, Benetzung von Glas, Benetzung von Füllerlackierungen, Haftfestigkeit, mechanische Stabilität und Farbtonstabilität aufwiesen.

**Tabelle: Anwendungstechnische Eigenschaften der
30 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung**

**Testmethode und
Vorbehandlung****Beispiel 2**

5

Benetzungseigenschaften:

Klarlackbenetzung:	ab 4-5 µm
Benetzung von Glas:	sehr gut
Benetzung von Füllerlackierung:	sehr gut

10

Gitterschnitt an:

Originaltafeln	GT0
Reparaturtafeln	GT0

15

**Steinschlagtest nach
NedCar VCKN 4441:****Vor Belastung im SKK**

20	Originaltafeln:	10
	Reparaturtafeln:	8A

Nach Belastung im SKK:

	Originaltafeln:	8A
25	Reparaturtafeln:	7A

Hochdrucktest:

	Originaltafeln:	0
	Reparaturtafeln:	0

30

Farbtonstabilität:

Nach 40 °C-Lagerung

	Delta im E/D 65-Licht	1,98
	Delta im E/A-Licht	1,97
5	Delta im E/B-Licht	2

Nach Rührtest:

	Delta im E/D 65-Licht	0,75
	Delta im E/A-Licht	0,75
10	Delta im E/B-Licht	0,76

Patentansprüche

1. Wässriger, farb- und/oder effektgebender, von Rheologiehilfsmitteln
5 auf der Basis von Schichtsilikaten freier Beschichtungsstoff,
enthaltend
- (A) mindestens ein wasserlösliches, wasserverdünnbares
und/oder wasserdispersierbares Polyurethan, ausgewählt
10 aus der Gruppe, bestehend aus mit olefinisch ungesättigten
Verbindungen gepfropften, ionisch oder ionisch und
nichtionisch stabilisierten Polyurethanen auf Basis von
Polyisocyanaten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend
aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-
15 cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen
und cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanaten;
- (B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment;
- 20 (C) mindestens ein Dispersierungshilfsmittel für die farb- und/oder
effektgebenden Pigmente, ausgewählt aus der Gruppe,
bestehend aus den Reaktionsprodukten von
- (c1) mindestens einem funktionalisierten Copolymerisat,
25 enthaltend
- (c11) mindestens ein einpolymerisiertes olefinisch
ungesättigtes Monomer, ausgewählt aus der
Gruppe, bestehend aus olefinisch ungesättigten
30 Monomeren, enthaltend mindestens eine
reaktive funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der

Gruppe, bestehend aus Isocyanatgruppen, Anhydridgruppen und Epoxygruppen; und

5 (c12) mindestens ein einpolymerisiertes olefinisch ungesättigtes Monomer, das frei von isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven funktionellen Gruppen ist;

10 (c 2) mindestens einem homopolymeren Polyalkylenglykol und

(c 3) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I:



15 worin die Variablen R aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen und organischen, gesättigten und ungesättigten, substituierten und unsubstituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen
20 und cycloaliphatisch-aromatischen Resten, die mindestens eine Aminogruppe –NH–, mindestens ein Sauerstoffatom –O– und/oder mindestens ein Schwefelatom –S– enthalten und/oder zyklisch miteinander verknüpft sein können, wobei mindestens ein organischer Rest R vorhanden ist und der
25 Rest R oder mindestens einer der Reste R mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus isocyanat-, anhydrid- und epoxyreaktiven Gruppen, enthält; ausgewählt werden; und

30 (D) mindestens ein Rheologiehilfsmittel auf der Basis von (Meth)Acrylatcopolymerisaten.

2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist.
- 5 3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Einkomponenten- oder ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem ist.
- 10 4. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die effektgebenden Pigmente (B) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbigen und unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden oder fluoreszierenden Pigmenten, ausgewählt werden.
- 15 5. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die farbgebenden Pigmente (B) aus der Gruppe der anorganischen und organischen Pigmente ausgewählt werden.
- 20 6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich Pigmente (B), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus füllenden, rheologiesteuernenden, kratzfestmachenden, korrosionsschützenden, transparenten und deckenden Pigmenten, enthält.
- 25 7. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Rheologiehilfsmittel (D) ein Polyacrylsäuresalz ist.
- 30

8. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass er

- mindestens ein Vernetzungsmittel,
- mindestens ein organisches Lösemittel,
- mindestens ein Neutralisationsmittel und
- mindestens einen organischen oder anorganischen, lacktypischen Zusatzstoff

enthält.

9. Beschichtungsstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der lacktypische Zusatzstoff aus der Gruppe, bestehend aus, von (A) verschiedenen, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln, Reaktivverdünnern für die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Initiatoren für die radikalische Polymerisation, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Photoinitiatoren und -coinitiatoren, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, von (D) verschiedenen, rheologiesteuernenden Additiven (Verdicker), ausgenommen Schichtsilikate, Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachsen und Mattierungsmitteln, ausgewählt wird.

10. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Ein- und Mehrschichtlackierungen.
- 5 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff für das Lackieren von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern, Möbeln und Glashohlkörpern sowie im Rahmen der industriellen Lackierung
- 10 für das Lackieren von Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/04 C08G18/66 C08G18/67 C08G18/79 C08F290/14
C08G18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 589 340 A (BASF CORP) 30 March 1994 (1994-03-30) cited in the application page 7, line 21 - line 26; examples 1,5,7 ---	1-11
A	DE 44 37 535 A (BASF LACKE & FARBEN) 25 April 1996 (1996-04-25) cited in the application page 7, line 59 -page 8, line 23 page 9; example III ---	1-11
A	DE 197 22 862 C (BASF COATINGS AG) 14 January 1999 (1999-01-14) cited in the application examples 1-3 ----- -/--	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2004

Date of mailing of the international search report

11/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12310

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 854 332 A (NATESH ANBAZHAGAN ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) examples I, XI</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12310

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0589340	A	30-03-1994	US 5270399 A	14-12-1993
			AU 647994 B1	31-03-1994
			BR 9303853 A	10-05-1994
			CA 2104702 A1	23-03-1994
			DE 69301706 D1	11-04-1996
			DE 69301706 T2	02-10-1996
			EP 0589340 A1	30-03-1994
			ES 2087627 T3	16-07-1996
			JP 3436399 B2	11-08-2003
			JP 7003186 A	06-01-1995
DE 4437535	A	25-04-1996	DE 4437535 A1	25-04-1996
			AT 174939 T	15-01-1999
			BR 9509403 A	06-01-1998
			DE 59504650 D1	04-02-1999
			WO 9612747 A1	02-05-1996
			EP 0787159 A1	06-08-1997
			ES 2128784 T3	16-05-1999
			JP 10507483 T	21-07-1998
			JP 3483569 B2	06-01-2004
			US 6001915 A	14-12-1999
DE 19722862	C	14-01-1999	DE 19722862 C1	14-01-1999
			DE 59805422 D1	10-10-2002
			WO 9854266 A1	03-12-1998
			EP 0986617 A1	22-03-2000
			ES 2183372 T3	16-03-2003
			JP 2002502451 T	22-01-2002
			US 6162506 A	19-12-2000
US 5854332	A	29-12-1998	NONE	

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

International Aktenzeichen

PCT/EP 03/12310

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D175/04 C08G18/66 C08G18/67 C08G18/79 C08F290/14
C08G18/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 589 340 A (BASF CORP) 30. März 1994 (1994-03-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 21 - Zeile 26; Beispiele 1,5,7	1-11
A	DE 44 37 535 A (BASF LACKE & FARBEN) 25. April 1996 (1996-04-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 59 -Seite 8, Zeile 23 Seite 9; Beispiel III	1-11
A	DE 197 22 862 C (BASF COATINGS AG) 14. Januar 1999 (1999-01-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-3	1-11

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/12310

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 854 332 A (NATESH ANBAZHAGAN ET AL)</p> <p>29. Dezember 1998 (1998-12-29)</p> <p>Beispiele I,XI</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/12310

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0589340	A	30-03-1994	US 5270399 A 14-12-1993
		AU 647994 B1 31-03-1994	
		BR 9303853 A 10-05-1994	
		CA 2104702 A1 23-03-1994	
		DE 69301706 D1 11-04-1996	
		DE 69301706 T2 02-10-1996	
		EP 0589340 A1 30-03-1994	
		ES 2087627 T3 16-07-1996	
		JP 3436399 B2 11-08-2003	
		JP 7003186 A 06-01-1995	
DE 4437535	A	25-04-1996	DE 4437535 A1 25-04-1996
		AT 174939 T 15-01-1999	
		BR 9509403 A 06-01-1998	
		DE 59504650 D1 04-02-1999	
		WO 9612747 A1 02-05-1996	
		EP 0787159 A1 06-08-1997	
		ES 2128784 T3 16-05-1999	
		JP 10507483 T 21-07-1998	
		JP 3483569 B2 06-01-2004	
		US 6001915 A 14-12-1999	
DE 19722862	C	14-01-1999	DE 19722862 C1 14-01-1999
		DE 59805422 D1 10-10-2002	
		WO 9854266 A1 03-12-1998	
		EP 0986617 A1 22-03-2000	
		ES 2183372 T3 16-03-2003	
		JP 2002502451 T 22-01-2002	
		US 6162506 A 19-12-2000	
US 5854332	A	29-12-1998	KEINE